

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011884862 **Image available**

WPI Acc No: 1998-301772/199827

XRAM Acc No: C98-094084

XRPX Acc No: N98-236348

**Photoreceptor manufacturing method for electrophotographic copier,
printer - involves forming surface layer of predetermined composition on
photoconductive layer by plasma CVD process using electric power of
predetermined pulse modulation frequency**

Patent Assignee: KYOCERA CORP (KYOC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10104862	A	19980424	JP 96258120	A	19960930	199827 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96258120 A 19960930

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10104862	A	10	G03G-005/08	

Abstract (Basic): JP 10104862 A

The method involves forming a photoconductive layer (2) on an electrically conductive substrate (1). A surface layer (3) that contains hydrogenated amorphous silicon carbide is formed on the photoconductive layer by plasma CVD process using high frequency electric power. The pulse modulation frequency of the electric power is 0.75-1.5 kHz. The compositional formula of the surface layer is a-Sil-xCx:H where $0.95 \leq x < 1.00$.

ADVANTAGE - Enables formation of satisfactory image at high temperature or humid environment for long period. Provides photoreceptor of satisfactory endurance.

Title Terms: PHOTORECEIVER; MANUFACTURE; METHOD; ELECTROPHOTOGRAPHIC; COPY; PRINT; FORMING; SURFACE; LAYER; PREDETERMINED; COMPOSITION; PHOTOCONDUCTIVE; LAYER; PLASMA; CVD; PROCESS; ELECTRIC; POWER; PREDETERMINED; PULSE ; MODULATE; FREQUENCY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-104862

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	P I
G 0 3 G 5/08	3 0 3	G 0 3 G 5/08 3 0 3
C 2 3 C 16/50		C 2 3 C 16/50
G 0 3 G 5/082		G 0 3 G 5/082

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-258120

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月30日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 笹原 正光

滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6

京セラ株式会社滋賀工場内

(72) 発明者 福永 秀明

滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6

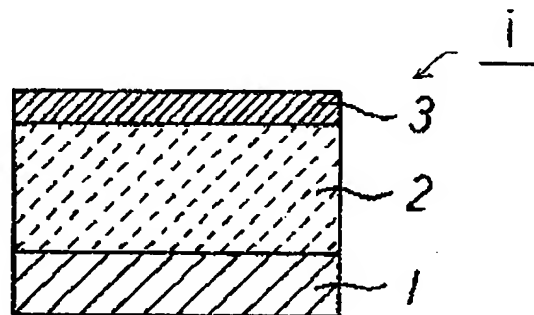
京セラ株式会社滋賀工場内

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体の製法

(57) 【要約】

【課題】 感光体の加熱を必要とせずに、耐刷後の高温高湿環境下における画像流れの発生を防止できるとともに、長期にわたって良好な画像が得られる電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 導電性基板1上に光導電層2を成膜する工程と、高周波電力が使用されたプラズマCVD法でもって光導電層2上にa-SiC:Hから成る表面層3を精製する工程を経て、表面層3の元素比率を組成式a-Si_{1-x}C_x:Hと表したx値表示で0.95 ≤ x < 1.00にした電子写真感光体の製法であって、前記高周波電力に、周波数が0.75~1.5 KHzに設定されたパルス変調を印加した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基板上に光導電層を成膜する工程と、高周波電力が使用されたプラズマCVD法でもって上記光導電層上に水素化アモルファスシリコンカーバイドから成る表面層を積層する工程を経て、上記表面層の元素比率を組成式 $a-Si_{1-x}C_x$ 、 C_x 、 H と表した x 値表示で $0.95 \leq x < 1.00$ にした電子写真感光体の製法であって、前記高周波電力に、周波数が $0.75 \sim 1.5 \text{ KHz}$ に設定されたパルス変調を印加したことを特徴とする電子写真感光体の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電性基板上に光導電層と水素化アモルファスシリコンカーバイドから成る表面層とを積層した電子写真感光体の製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式の複写機やプリンタなどの画像形成装置に搭載される電子写真感光体には、電子写真特性、すなわち帯電性・光感度・残留電位などの電位特性および画像濃度・解像度・コントラスト・階調性などの画像特性が良好であるとともに、それらの安定性ならびに耐摩耗性・耐刮性・耐環境性・耐薬品性などの耐久性に優れていることが求められる。そのように優れた特性を実現するためには、光導電層上に被覆形成される表面層が大きな役割を果たしている。

【0003】この表面層には、従来から種々の材料および層構成が提案されており、アモルファスシリコン系材料、就中、カーボン(C)を含有させたアモルファスシリコンカーバイド(以下、アモルファスシリコンカーバイドを $a-SiC$ と略記する)を用いた表面層が、優れた電気的特性・光学的特性・画像特性・高硬度に基づく耐久性などを有している点で注目されている。そして、 $a-SiC$ 表面層とアモルファスシリコン系光導電層(以下、アモルファスシリコンを $a-Si$ と略記する)とを組み合わせた電子写真感光体が、すでに実用化されている。

【0004】かかる $a-SiC$ 表面層を備えた電子写真感光体として、下記のような幾通りもの技術が提案されている。特開昭62-27275号によれば、 $a-Si$ 系光導電層に対して表面層を被覆し、そして、この表面層がシリコン(Si)とCとを主体とし、さらに酸素(O)・水素(H)およびフッ素(F)を含むアモルファス材料から成り、この表面層の材料は $a-Si_{1-x}C_x$ 、 C_x 、 (H, F, O) ($0 < x < 1$)で表される。

【0005】特開昭63-81366号には、セレン(Se)を含む感光層上に、少なくともSiおよびCを含むアモルファス(非晶質)材料で形成された保護層を設けた電子写真感光体が提案されている。この保護層の材料には、組成比を限定した $a-Si_{1-x}C_x$ 、 C_x ($x = 0.4 \sim 0.99$)

が選択されている。

【0006】また、特開昭60-135955号には、 $a-Si$ 膜上に窒素(N)原子あるいはC原子を含む $a-Si$ 膜からなる保護膜が形成され、この保護膜において、N原子またはC原子の濃度が保護膜表面側で高くなる不均一分布を有する構成が提案されている。そして、この構成によって、 $a-Si$ 膜と保護膜との界面にN原子またはC原子の添加による界面準位が形成されないで、残留電位が形成されなくなり、その結果、高感度の感光体膜が得られるというものである。

【0007】さらにまた、特開昭60-159854号には、支持体上に $a-Si$ を主成分とする光導電層と、 $a-Si$ と結合することによって絶縁物を形成する物質(N, C, O)が含有された表面層とが順次積層され、その物質の含有率が支持体側で小となり、表面側で大となるような静電潜像担持体が提案されている。しかも、その絶縁物質の含有率は支持体側で0.01~30原子%に、表面側で1~90原子%にするとよく、さらに表面層の厚さは0.01~2 μm 程度である。そして、かかる表面層によれば、光感度を低下させないで表面電荷の保持能力を向上させ、表面の機械的強度も向上させている。

【0008】特開昭61-130951号については、支持体上に $a-Si$ からなるブロッキング層・光導電性層および表面被覆層を順次積層し、そして、表面被覆層はCとNを含み、その濃度が光導電性層側から他方側に向かって連続的に変化するようにした光導電部材が提案されている。このような表面被覆層は、自由表面側でのCとNの含有量が10~40原子%程度に成膜され、これによって光導電性層との界面で層間剥離が発生せず、干渉効果による画像の濃度ムラの発生を防止でき、鮮明な画像が得られる。

【0009】さらに特開昭62-258466号には、支持体上に感光層と表面層を有し、表面層がSi原子を母体にしてC原子を含み、そのC原子が感光層との界面に始端して自由表面側に向けて濃度が増大するように濃度分布した光受容部材が提案されている。しかも、その表面層は、C原子の層方向における分布濃度は最小値0.5原子%、最大値95原子%の範囲であり、層厚は0.003~30 μm がよく、これにより、耐湿性・連続繰り返し使用特性・使用環境特性・耐久性等を向上させ、濃度が高く、解像度の高い高品質の画像を安定して繰り返し得ることができる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記各号公報に提案された電子写真感光体においては、 $a-SiC$ 系表面層を備えているにしても、電子写真方式の画像形成装置に搭載して、とくに高温環境下で耐刮を行なった場合には、画像流れと呼ばれる画像不良が生じるという問題点があった。

【0011】この画像流れは、コロナ放電により生成さ

10

20

30

40

50

れる硝酸イオンやアンモニウムイオン等の放電生成物が表面層に吸着され、それらが高温環境下で大気中の水分を吸収したり、あるいは表面層の表面に位置するS₁原子がコロナ放電により酸化されることで、その表面の親水性が高くなって吸湿性が高くなることに起因し、表面層の電気抵抗が低下し、これによって表面層上に形成された静電潜像の電荷が表面方向に移動して静電潜像のパターンが維持されなくなって引き起こされる。

【0012】かかる画像流れの発生を防止するために、ヒーターを用いて感光体を加熱して、表面層に吸着された水分を飛散させる技術が提案され、すでに実用化されている。

【0013】しかしながら、感光体の帯電能が低下したり、感光体表面にトナーが固着したり、画像形成装置の消費電力が増加したり、さらには装置自体の設計が複雑になるなどの問題点があった。

【0014】そこで、近年、電子写真特性や耐久性などに優れ、しかも、感光体加熱をおこなわなくとも画像流れが発生しない電子写真感光体が求められていた。

【0015】したがって、本発明は上記事情に鑑みて完成されたものであり、その目的は高温環境下で耐刷を行なっても画像流れが生じないようにした電子写真感光体を提供することにある。

【0016】本発明の他の目的は、感光体加熱を不要として、低コストを達成した電子写真感光体を提供することにある。

【0017】なお、特開平7-156358号によれば、本発明のようにプラズマCVD法による成膜においてパルス変調を加える技術が提案されているが、a-SiC表面層の成膜形成にパルス変調を加える技術を採用して、画像流れが生じないようにする点については、記載されていない。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明の電子写真感光体の製法は、導電性基板上に光導電層を成膜する工程と、周波数が0.75~1.5KHzに設定されたパルス変調が印加された高周波電力が使用し、このような高周波電力のプラズマCVD法でもって上記光導電層上に水素化アモルファスシリコンカーバイド（以下、水素化アモルファスシリコンカーバイドをa-SiC:Hと略記する）から成る表面層を積層する工程を経て、上記表面層の元素比率を組成式a-Si_x, C_y:Hと表したx値表示で0.95≤x<1.00にしたことを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明に係る電子写真感光体(1)の典型的な層構成を図1に示す。同図において、1は導電性基板、2は光導電層、3は表面層である。そして、表面層3をa-SiC:Hにより構成し、その元素比率を組成式a-Si_x, C_y:Hと表したときにx値を

0.95≤x<1.00、好適には0.96≤x<0.98にしている。x値を0.95以上にすることで、硬度が小さくなって表面が削れやすくなり、常にフレッシュな面があらわれ、x値を1未満にすることで高硬度が達成され、さらに電気特性の低下が防止できる。

【0020】上記導電性基板1には、アルミニウム(A1)あるいはSUS・Zn・Cu・Fe・Ti・Ni・Cr・Ta・Sn・Au・Agなどの金属材料やそれらの合金材料などの導電部材、もしくは樹脂やガラス・セラミックスなどの表面上に上記金属やITO・SnO₂などの透明導電性材料による導電性膜を蒸着などにより形成して導電処理したものが用いられる。就中、Al合金材料を用いると、低コストとなり、しかも、軽量化でき、その上、光導電層2や後述するキャリア注入阻止層にa-Si系材料を用いた場合にそれらの層との密着性が高くなって信頼性が向上するという点で好適である。

【0021】上記光導電層2には、a-Si系もしくはa-SeやSe-Te-As, Se, などのa-Se系、あるいはZnO・CdS・CdSeなどのII-VI族化合物、さらに、これらを錠子化し、それを樹脂に分散させたもの、そして、OPC系などの感光体材料も用いることができる。就中、a-Siもしくはa-SiにC・N・Oなどを加えた合金のa-Si系材料を用いると、高い光感度特性・高感応答性・繰り返し安定性・耐熱性・耐久性などの優れた電子写真特性が安定して得られ、さらにa-SiC:H表面層3との整合性に優れるという点で好ましい。

【0022】かかるa-Si系材料には、a-Si・a-SiC・a-SiN・a-SiO・a-SiGe・a-SiCN・a-SiNO・a-SiCO・a-SiCNOなどが挙げられる。これらは、たとえばグロー放電分解法・各種スパッタリング法・各種蒸着法・ECR法・光CVD法・触媒CVD法・反応性蒸着法などにより成膜形成し、その成膜形成に当たってダングリングボンド終端用に水素(H)やハロゲン元素(F・Cl)を膜中に1~40原子%含有させる。また、各層の暗導電率や光導電率などの電気的特性および光学的バンドギャップなどについて所望の特性を得るために、周期律表第IIa族元素（以下、IIa族元素と略す）や第Va族元素（以下、Va族元素と略す）を含有させたり、C・N・O等の元素の含有量を調整して上記諸特性を調整する。

【0023】上記IIa族元素およびVa族元素として、それぞれホウ素(B)およびリン(P)が共有結合性に優れて半導体特性を敏感に変え得る点で、その上優れた光感度が得られるという点で望ましい。そして、C・N・O等の元素とともに含有させる場合、IIa族元素は0.1~20,000 ppmがよく、Va族元素は0.1~10,000 ppmがよく、また、C・N・O等の元素を含有させないか、または微量含有させる場合は、IIa族元素は0.01~200 ppm、Va族元素は0.01~100 ppm含有させるのが

よい、これらの元素は厚層方向にわたって勾配を設けてもよく、その場合には層全体の平均含有量が上記範囲内であればよい。

【0024】また、 $a-Si$ 系材料には、微結晶シリコン($\mu c-Si$)を含んでもよく、この $\mu c-Si$ を含んだ場合には、暗/光導電率を高めることができるので、光導電層2の設計自由度が増すという利点がある。このような $\mu c-Si$ は、上記と同様の形成法を採用し、その成膜条件を変えることによって形成することができる。たとえばグロー放電分解法では、基板温度および高周波電力を高めに設定し、希釈ガスとしての水素流量を増すことによって形成できる。また、 $\mu c-Si$ を含む場合にも上記と同様の不純物元素を添加させてもよい。

【0025】上記光導電層2の厚みは使用する光導電性材料および所望の電子写真特性により適宜設定するが、 $a-Si$ 系材料を用いた場合には、通常5~100 μm 、好適には15~80 μm とする。

【0026】そして、本発明においては、表面層3を $a-SiC:H$ により構成し、その元素比率を組成式 $a-Si_xC_yH_z$ で表わすとき、 $0.95 \leq x < 1.00$ に設定することで、高硬度が達成されて、それ自体の耐久性を維持しつつ、表面層の表面に吸着した種々の付着物あるいは表面の酸化変質した部分が除去され、常にフレッシュな表面を確保でき、その結果、電子写真感光体(1)に対する加熱を必要とせず、高湿度環境下における画像流れを防止することができる。

【0027】このような表面層3については、 H 含有量を1~70原子%程度にするのが好ましいが、この範囲内で H 含有量が少なくなると $Si-H$ 結合が少なくなり、表面層3の表面に生じた酸化 Si 、すなわち親水性の高い SiO の生成を抑えることができ、表面層3の耐オゾン性が向上し、画像流れの発生に対する防止効果をより高めることができる点で好ましい。本発明者の知見によれば、この H 含有量を約10原子%以下とすると、より良好な結果が得られる傾向があった。

【0028】かかる $a-SiC:H$ 表面層3を成膜形成するには、前記 $a-Si$ 系光導電層にて採用された方法と同様におこなうことができるが、表面層3の硬度については、その組成によって一義的に決まるものではないため、その作製条件を設定することが重要である。

【0029】たとえば原料ガスとしてシランガス(SiH_4)などの Si 含有ガスと、メタンガス(CH_4)などの C 含有ガスとを用いてグロー放電分解法により作製する場合であれば、 Si 含有ガスに対する C 含有ガスの比率を大きくするか、あるいは成膜形成時のガス圧力を高くすると、硬度が小さくなる傾向にあり、また、原料ガスの水素ガスによる希釈率を大きくする、放電電力を大きくする、あるいは基板温度を高くすると、硬度が大きくなる傾向にある。

【0030】そして、本発明においては、 $a-SiC:H$ 表面層3を形成する工程に、高周波電力が使用されたプラズマCVD法を採用するが、その高周波電力に周波数が0.75~1.5 KHzに、さらに望ましくはデューティ比が20~70%に設定されたパルス変調を印加することが特徴である。

【0031】すなわち、パルス変調が印加された高周波電力を用いると、放電成膜領域に存在する原料ガスとして、常に新鮮なガス(未反応ガス)が十分に供給され、そのような未反応ガスが分解され、成膜反応に供されるために、表面層3の成膜速度が速くなり、しかも、表面層3内に水素が取り込まれるときの結合状態を変化させ、これによって所望の電子写真特性を維持しつつ表面層3の H 含有量を低減させることができ、その結果、表面層3の $S-H$ 結合が少なくなって画像流れ発生を効果的に防止できる。

【0032】高周波電力の周波数は0.75~1.5 KHz、好適には0.95~1.1 KHzにするとよく、この範囲から外れると画像流れが発生する。また、デューティ比については20~70%、好適には45~55%にするとよく、20%未満の場合には、成膜速度が非常に遅くなり、約35%程度ダウンする。また、70%を超えると徐々に連続放電に近づき、画像流れが発生しやすくなる。

【0033】また、本発明者が SiH_4 ガスと CH_4 ガスとを用いてグロー放電分解法により種々の実験を行なった結果、 CH_4/SiH_4 ガス比を95%以上に、 H_2 ガスによる希釈率を0~50%に、成膜形成時のガス圧力を0.25~0.50 Torr程度に、高周波電力を感光体1本当たり100~250 W程度に印加し、さらに基板温度を220~300 $^{\circ}C$ 程度にすると、上記表面層3に好適な $a-SiC:H$ 層が得られる点で好適であることを見出した。

【0034】さらにまた、上記表面層3の厚みは、0.4~1.2 μm 、好適には0.5~0.8 μm にするのがよい。この厚みが0.4 μm 未満の場合には、耐久性が不十分となり、耐刷枚数の増加に伴い画像にスジ等の画像不良が発生する傾向があり、1.2 μm を超える場合は残留電位が高くなり、画像のカブリ等が発生する傾向がある。

【0035】また、光導電層2と表面層3との間には、 $a-SiC:H$ の C 含有量を表面層3の C 含有量よりも少なくした遷移層を設けてもよく、さらに C 含有量をその層内で変化させ、含有量の勾配を設けてもよい。このような遷移層を設けることで、光導電層2で生成された光キャリアの走行がスムーズになって、光感度が高くなり、残留電位が低くなり、さらに画像特性も良好となる。この遷移層の厚みは1 μm 以下、好適には0.05~0.5 μm 程度がよい。

【0036】次に、本発明の他の電子写真感光体(11)を図2で示す。なお、図1の電子写真感光体(1)と同一の層には同一符号を付す。この電子写真感光体(11)によ

は、電子写真感光体(i)と比べ、導電性基板1と光導電層2との間にキャリア注入阻止層4を設け、同様にさらに光導電層2上にa-SiC:H表面層3を形成している。

【0037】上記キャリア注入阻止層4は光導電層2の材料に応じて種々のものを用いることができるが、光導電層2にa-Si系材料を用いた場合であれば、キャリア注入阻止層4にもa-Si系の材料を使用すると、導電性基板1と光導電層2との密着性に優れるとともに良好な電子写真特性が得られる。

【0038】a-Si系のキャリア注入阻止層4を設ける場合は、a-Si系光導電層2と比べて、より多くのIIIa族元素やVa族元素を含有させて導電性を調整したり、多くのC・N・Oを含有させて高抵抗化するとよい。

【0039】上記構成の電子写真感光体(i)以外の電子写真感光体として、キャリア注入阻止層4に代えて、長波光による露光が導電性基板1の表面で反射し、これによって記録画像に干渉縞が発生するのを防止するために、長波光吸収層を設けてもよい。あるいは、光導電層2と表面層3との間もしくは光導電層2と遷移層との間に、光感度を高めるためのキャリア励起層をさらに設けてもよい。

【0040】さらに上記電子写真感光体(i)(ii)以外の電子写真感光体として、前記表面層3に代えて、a-SiC:H表面層の硬度を光導電層2との界面側から自由表面側に向かって漸次小さくして、その他の層構成を同じにしてもよい。すなわち、a-SiC:H表面層3の硬度を光導電層2との界面側から自由表面側に向かって漸次小となるように変化させた場合には、そのような電子写真感光体を使用し始めた初期の段階において、表面層3の表面に存在する微細な凹凸状の凹部に入り込んだ放電生成物を、その凹凸を平坦化することで除去することができ、そして、耐刷を行なうにしたがって、その凸部が徐々に削れて凹凸自体が小さくなり、これによって表面に吸着した放電生成物が除去されやすくなり、これに伴って表面層の硬度を大きくし、そのために研磨による削れ量が小さくなり、表面への傷付きを防止することができる。また、優れた電子写真特性を長期にわたって保持することができる。

【0041】このように硬度を変化させるには、たとえばグロー放電分解法によって成膜形成する場合、表面層3の光導電層2との界面側から自由表面側に向かって、原料ガスにおけるSi含有ガスに対するC含有ガスの比率を漸次大きくしてC含有量を増加させる、あるいは成膜形成時のガス圧力を漸次高くする、原料ガスの水素ガスによる希釈率を漸次小さくする、放電電力を漸次小さくする、基板温度を漸次低くする、あるいはこれらの条件を組み合わせるといった種々の手段を採用すればよい。

【0042】かくして、かかる構成によって、使用初期に発生する画像流れをより効果的に防止できるとともに、長期間使用しても画像流れや画像スジが発生しない高信頼性かつ長寿命の高画質な電子写真感光体となる。

【0043】次に、本発明の他の電子写真感光体(iii)(iv)を図3と図4によって説明する。なお、これらの図において、図1および図2と同一の層には同じ符号を付してある。電子写真感光体(iii)(iv)においては、a-SiC:Hにより構成した表面層5が光導電層2側に配された第1層領域6と、自由表面側に配された第2層領域7とから成る。この第2層領域7の厚みは700~4,000Å、好適には800~3,000Å、最適には1,000~2,000Åの第2層領域7にする。このような範囲にすると、それ自体が全部削れることもないので、画像流れが発生しなくなり、また、厚すぎることもないので、光透過性の劣化もなく、残留電位が生じることもない。

【0044】そして、第2層領域7については、前記表面層3と同じく、組成式を $a-Si_{1-x}C_xH$ と表したときにx値が $0.95 \leq x < 1.00$ である。

【0045】このような構成にしたことで、従来のa-SiC:H表面層と比べて、複写プロセス毎にクリーニング手段などにより表面を適度に研磨して、表面層の表面に吸着した放電生成物などの除去がおこなわれる。

【0046】第2層領域7の厚みについては、700~4,000Å(0.07~0.3μm)としたことによって優れた耐久性を確保し、さらに残留電位の増加を抑えることができ、その結果、優れた電子写真特性が得られる。第2層領域7の厚みが700Å未満の場合は、耐電圧性や耐久性が不十分となり、磨耗により画像形成装置の寿命に比べて感光体の寿命が短くなる傾向もある。一方、第2層領域7の厚みが4,000Åを超える場合は、残留電位が高くなる。

【0047】前記第1層領域6は、a-SiC材料以外に、種々の材料を用いることができる。たとえばa-Si系として、アモルファスシリコンナイトライド(a-SiN)・アモルファスシリコンオキサライド(a-SiO)・アモルファスシリコンオキシカーバイド(a-SiCO)・アモルファスシリコンオキシナイトライド(a-SiNO)などの高抵抗材料を用いてもよい。これらの層はa-Si系光導電層3などと同様の成膜形成手段により成膜し、その成膜形成に当たっては、ダングリングボンド終端用もしくは硬度調整用としてHやハロゲン(F・Cl)を膜中に1~150原子%含有させるとよい。

【0048】第1層領域6をa-SiC:Hにより成膜形成した場合には、C量を第2層領域7に比べて少なく含有させ、組成式 $a-Si_{1-x}C_xH$ と表したときにx値が $0.3 < x < 0.95$ 、好適には $0.6 < x < 0.95$ の範囲とするのが、この層領域の高硬度特性および光学的特性

の適正化といった点で好ましい。また、これらの材料に電気的特性の調整用としてIIIa族元素やVa族元素を含有させてもよい。

【0049】第1層領域6に用いられる他の材料としては、耐摩耗性に優れた高抵抗の酸化防止膜であるTa、O₂、やSi₃N₄、O₂・Si₃C・BN・Al₂O₃・Cr₂O₃などがあり、これら各材料の層をRFスパッタリング法・DCスパッタリング法・反応性スパッタリング法・RFマグネトロンスパッタリング法・DCマグネトロンスパッタリング法などで形成することで、優れた密着性と緻密さを示す。

【0050】また、第1層領域6を樹脂系の材料より形成する場合には、その樹脂系材料として、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）やPOM（ポリアセタール）・スチレン系・オレフィン系・ポリアミド系などの脂肪性樹脂あるいはこれらの混合樹脂などがある。あるいは、ポリイミドやポリエチレンテレフタレート・ポリプロピレン・メタクリル・ポリエチレン・ポリエステル・ナイロン・アセタール・フッ素樹脂・ABS樹脂・ポリエステルア・ポリカーボネート・ポリメチルペンテン・ポリスチレン・AA樹脂などでもよい。

【0051】第1層領域6の厚みは、4,000～10,000Å（0.4～1.0μm）、好適には5,000～8,000Åとする*

*とよく、4,000Å未満の厚みである場合には、耐久性が不十分となり、耐刷枚数の増加に伴い画像にスジ等の不良が発生する傾向があり、他方、10,000Åを超えると残留電位が高くなり、画像のカブリ等の不良が発生する傾向がある。したがって、第1層領域6の厚みを上記範囲にすることで高寿命および高耐久性を維持することができ、高信頼性の電子写真感光体となる。

【0052】かくして上記構成の電子写真感光体(ni)(iv)によれば、表面層5の第2層領域7の表面に吸着した種々の付着物を除去することができ、常にフレッシュな表面を確保できるとともに、耐久性を確保し、さらに残留電位の増加を抑えることができ、その結果、感光体に対する加熱を不要とし、高温環境下における画像流れを防止できた。

【0053】

【実施例】以下、本発明に係る電子写真感光体の具体例を述べる。

【例1】まずガラス基板上に表1に示すようにパルス条件を幾通りにも変え、これによって各種a-SiC:H薄膜（層イ～層チ）を形成した。そして、成膜速度を測定したところ、同表に示す通りの結果が得られた。

【0054】

【表1】

層の種類		イ	ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ	ト	チ
ガス流量	CH ₄ (SCCM)	400	400	400	400	400	400	400	400
	SiH ₄ (SCCM)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ガス圧力 (Torr)		0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
基板温度 (°C)		290	290	290	290	290	290	290	290
RF電力 (W) (2.56GHz)		135	135	135	135	135	135	135	135
パルス条件	周波数 (MHz)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	デューティ%	10	15	20	25	50	60	75	100
膜厚 (nm)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
成膜速度 (nm/時)		0.09	0.09	0.09	0.12	0.15	0.21	0.09	0.09

【0055】そして、各層について、フーリエ変換赤外分光光度計（ニコレー製5ZDX）を用いてC-HnおよびSi-Hnのそれぞれの原子比を測定したところ、図5に示す通りの結果が得られた。この結果から明らかな通り、デューティ比が70%以下の場合には、カーボン（C）が膜中に取り込まれやすくなっていることがわかる。

【0056】すなわち、このようにCがより多く取り込まれると、相対的にSi量が減少し、SiおよびSi-Hの結合量も少なくなり、これにより、コロナ放電によるオゾンとの反応数を減少させ、その結果、画像流れ対策に有効となる。

【0057】【例2】次に、導電性基板1として、アルミニウム合金から成る外径30mm、長さ254mmの引き抜き管の外周面を鏡面加工して洗浄したものを用意し、

これをグロー放電分解成膜装置にセットして、表2に示す成膜条件によりキャリア注入阻止層4、光導電層2および第1層領域6を順次積層した。この第1層領域6については、界面側の初期値より外面側の最終値までの間を漸次ガス流量を変え、これによって組成比に勾配を設けている。

【0058】そして、このような第1層領域6の上に表3に示すようなパルス条件を幾通りにも変えた各種第2層領域7を形成し、これによって図4の電子写真感光体(iv)としての電子写真感光体A～F（以下、感光体A～Fと称する）を作製した。なお、表2および表3中のRF電力の欄については、その値が反応炉によって変動するので、特に具体的な数値を表示せず、「有」と記載した。

【0059】

【表2】

膜の種類		注入阻止層	光導電層	第1層領域8	
				外面側	外面側
ガス流量	SiH ₄ (SCCM)	130	306	8.3	2.5
	B ₂ H ₆ *	0.16%	0.799m	—	—
	NO *	10.0%	—	—	—
	CH ₄ (SCCM)	—	—	165	205
ガス圧力 (Torr)		0.43	0.57	0.35	0.35
基板温度 (°C)		270	270	290	290
RF電力 (W) 13.56MHz		有	有	有	有
パルス条件	周波数 (kHz)	—	—	—	—
	デューティ%	—	—	—	—
膜厚 (μm)		3.0	15	0.85	0.85
成膜速度 (μm/時)		2.0	5.0	0.3	0.3

*はSiH₄ガスに対する流量比を表わす。

【0060】

* * 【表3】

感光体の種類		A	B	C	D	E	F
ガス流量	CH ₄ (SCCM)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	SiH ₄ (SCCM)	400	400	400	400	400	400
ガス圧力 (Torr)		0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
基板温度 (°C)		290	290	290	290	290	290
RF電力 (W) 13.56MHz		有	有	有	有	有	有
パルス条件	周波数 (kHz)	0.5、0.75、1.0、1.50、1.75					
	デューティ%	10	25	50	60	75	100
膜厚 (μm)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
成膜速度 (μm/時)		0.08	0.12	0.16	0.18	0.21	0.09

【0061】かくして得られた各感光体A～Fを、それぞれ電子写真プリンタ（京セラ製FS-3550）に搭載して画像流れ、画像キズ、電気特性ならびに成膜速度を測定したところ、それぞれ表4～表7に示すような結

果が得られた。

【0062】

【表4】

画像流れ					
デューティ (%)	周波数 (kHz)				
	0.5	0.75	1.0	1.5	1.75
10	×	△	○	△	×
15	×	△	○	△	×
20	×	○	○	○	△
25	×	○	○	○	△
50	×	○	○	○	△
60	×	○	○	○	△
75	×	×	×	×	×
100※	×	×	×	×	×

※印のデューティは連続放電に相当する。

【0063】

＊ ＊【表5】

画像キズ					
デューティ (%)	周波数 (kHz)				
	0.5	0.75	1.0	1.5	1.75
10	×	×	×	×	×
15	×	△	△	×	×
20	△	○	○	○	○
25	○	○	○	○	○
50	○	○	○	○	○
60	○	○	○	○	○
75	○	○	○	○	○
100※	○	○	○	○	○

※印のデューティは連続放電に相当する。

【0064】

＊ ＊【表6】

電気特性					
デューティ (%)	周波数 (kHz)				
	0.5	0.75	1.0	1.5	1.75
10	×	△	△	△	×
15	×	△	△	△	×
20	△	○	○	○	△
25	△	○	○	○	○
50	○	○	○	○	○
60	○	○	○	○	○
75	△	△	△	△	○
100※	△	△	△	△	△

※印のデューティは連続放電に相当する。

【0065】

【表7】

デューティ (%)	成膜速度				
	周波数 (kHz)				
	0.5	0.75	1.0	1.5	1.75
10	×	×	×	×	×
15	×	×	×	×	×
20	○	○	○	○	×
25	○	○	○	○	○
50	○	○	○	○	○
60	○	○	○	○	○
75	○	○	○	○	○
100%	×	×	×	×	×

※印のデューティは連続放電に相当する。

【0066】画像流れ、画像キズおよび電気特性については、電子写真プリンタから感光体を加熱するためのヒーターを取り除き、そして、この電子写真プリンタを、25℃、湿度50～60%の常温常湿の環境にて5000枚耐刷し、次いで33℃、湿度85%の高温高湿の環境にして12時間放置し、その後空回転無しにて初刷の4枚に対して判定した。

【0067】そして、画像流れと画像キズ（白ベタおよびハーフトーン画像によるキズ）については、それが認められない場合を○印で、わずかに発生が認められた場合を△印で、実用上支障がある程度に発生が認められた場合を×印で表した。

【0068】電気特性については、60rpmにて回転する感光体の表面に300Vの電荷をのせ、LEDの光源（波長685nm）でもって光量0.3、0.65、0.8μJ/cm²を照射したときの感度ならびにイレース光（4.0μJ/cm²）を照射しとときの残留電位等を測定し、同様に○、△、×でもって評価した。

【0069】成膜速度については、連続放電時、すなわちRF電力を連続的に印加した場合よりも成膜速度が低下している場合に対して×印を付し、それ以外を○印とした。

【0070】以上の結果から明らかな通り、本発明であれば、画像流れ、画像キズ、電気特性のいずれもが良好であり、しかも、高い成膜速度も得られた。

【0071】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、表面層を

プラズマCVDでもって形成する工程において、使用される高周波電力に、周波数が0.75～1.5kHzに、好ましくはデューティ比が20～70%に設定されたパルス変調を印加したことで、高温環境下における画像流れを感光体の加熱を必要とせずに防止することができ、その結果、優れた耐久性の電子写真感光体が提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電子写真感光体の層構成を示す断面図である。

【図2】本発明に係る電子写真感光体の他の層構成を示す断面図である。

【図3】本発明に係る電子写真感光体の他の層構成を示す断面図である。

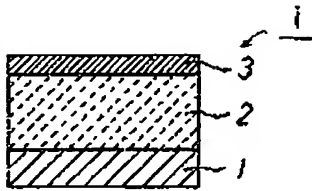
【図4】本発明に係る電子写真感光体の他の層構成を示す断面図である。

【図5】デューティ比とC-HnもしくはSi-Hnの原子比との関係を示す線図である。

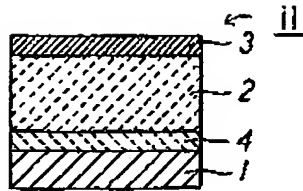
【符号の説明】

- 1・・・導電性基板
- 2・・・光導電層
- 3・・・表面層
- 4・・・キャリア注入阻止層
- 5・・・表面層
- 6・・・第1層領域
- 7・・・第2層領域

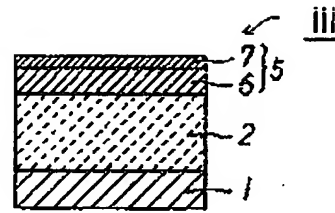
【図1】



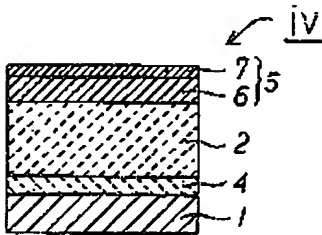
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

